





PROCESS FOR REDUCING THE RESIDUAL MONOMER CONTENT OF DIALLYL AMMONIUM SALT POLYMERS

Patent number: WO9011304
Publication date: 1990-10-04
Inventor: MOENCH DIETMAR (DE); HARTMANN HEINRICH (DE)
Applicant: BASF AG (DE)
Classification:
- international: C08F6/10; C08F6/24; C08F126/04
- european: C08F6/24
Application number: WO1990EP00408 19900314
Priority number(s): DE19893908803 19890317

Also published as: DE3908803 (A1)**Cited documents:** US3288770
 US3461163
 EP0103698

Report a data error here

Abstract not available for WO9011304

Abstract of corresponding document: **DE3908803**

A process for reducing the residual monomer content of diallyl ammonium salt polymers obtainable in the form of finely divided bead polymers by the reversed suspension polymerisation method by treating the bead polymers with a solvent, in which the polymers are virtually insoluble but in which the residual monomers dissolve readily, and isolating the bead polymers.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**VERFAHREN ZUR REDUZIERUNG DES RESTMONOMERGEHALTS VON
DIALLYLAMMONIUMSALZ-POLYMERISATEN**

Patent number: DE3908803
Publication date: 1990-09-20
Inventor: MOENCH DIETMAR DR (DE); HARTMANN HEINRICH DR (DE)
Applicant: BASF AG (DE)
Classification:
- international: C08F2/32; C08F6/24; C08F26/04
- european: C08F6/24
Application number: DE19893908803 19890317
Priority number(s): DE19893908803 19890317

Also published as:

WO9011304 (A1)

Report a data error here**Abstract of DE3908803**

A process for reducing the residual monomer content of diallyl ammonium salt polymers obtainable in the form of finely divided bead polymers by the reversed suspension polymerisation method by treating the bead polymers with a solvent, in which the polymers are virtually insoluble but in which the residual monomers dissolve readily, and isolating the bead polymers.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide



71 Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:
Moench, Dietmar, Dr., 6940 Weinheim, DE;
Hartmann, Heinrich, Dr., 6703 Limburgerhof, DE

54 Verfahren zur Reduzierung des Restmonomergehalts von Diallylammoniumsalz-Polymerisaten

Verfahren zur Reduzierung des Restmonomergehalts von Diallylammoniumsalz-Polymerisaten, die nach dem Verfahren der umgekehrten Suspensionspolymerisation in Form feinteiliger Perlpolymerisate erhältlich sind, durch Behandlung der Perlpolymerisate mit einem Lösemittel, in dem die Polymerisate praktisch nicht löslich sind und in dem sich die Restmonomeren gut lösen, und Isolieren der Perlpolymerisate.

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten von Diallylammoniumhalogeniden, insbesondere von Diallyldimethylammoniumchlorid, sind bekannt, vgl. US-PS 29 261 61, US-PS 29 82 749, US-PS 32 88 770, US-PS 34 61 163, US-PS 40 92 467, US-PS 44 42 134 und EP-A-02 90 753. Die Polymerisate, die nach den Verfahren der vorstehend genannten Literaturstellen hergestellt werden, enthalten noch größere Mengen an Restmonomeren, z. B. bis zu 10 Gew.-%. Auch die nach dem Verfahren der US-PS 47 42 134 herstellbaren Polymerisate aus Diallyldimethylammoniumchlorid enthalten im günstigsten Fall immerhin noch etwa 1 Gew.-% Restmonomer. Gemäß der Lehre der US-PS 47 42 134 wird die Polymerisation von Dialkyldiallylammoniumverbindungen in Gegenwart von Fluoridionen durchgeführt, die eine Erhöhung des Monomerumsatzes bei der Polymerisation und eine Erhöhung des Molekulargewichts der Polymerisate bewirken.

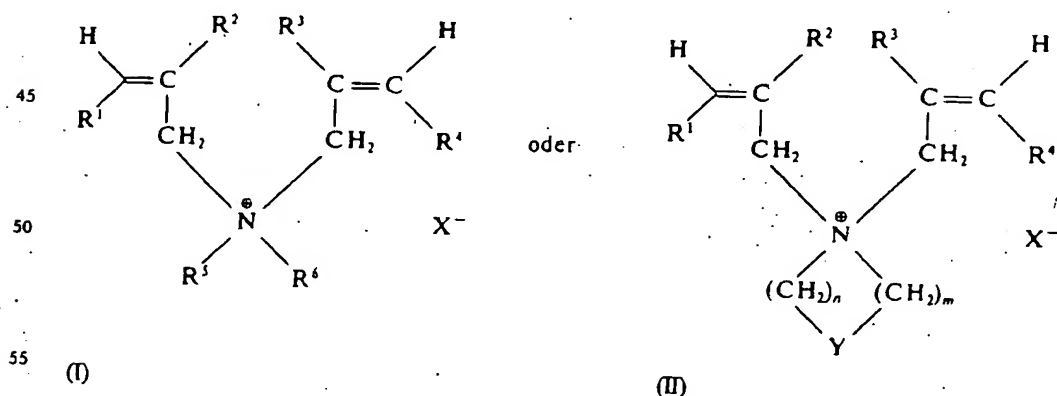
Aus der EP-A-02 90 753 ist ein Verfahren zur Herstellung von perlförmigen Polymerisaten aus wasserlöslichen ethylenisch ungesättigten Monomeren durch umgekehrte Suspensionspolymerisation in einer wäßrigen Lösung der Monomeren in einer inerten hydrophoben Flüssigkeit in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren und Schutzkolloiden bekannt. Als wasserlösliche ethylenisch ungesättigte Monomere kommen auch Diallyldialkylammoniumhalogenide in Betracht. Als Schutzkolloide werden dabei speziell hergestellte Pfropfpolymerisate eingesetzt. Nach diesem Verfahren sind feinteilige Perlpolymerisate erhältlich.

Hauptanwendungsgebiet der Polydiallylammoniumchloride ist die Verwendung als Flockungsmittel für Abwässer von Kläranlagen und als Schlammmentwässerungsmittel. Bei diesen Anwendungen sind höhere Restmonomergehalte unerwünscht, weil sie das Abwasser belasten.

Aufgabe der Erfindung ist es, Polymerisate von Diallylammoniumsalzen zur Verfügung zu stellen, die sich durch einen besonders niedrigen Restmonomergehalt auszeichnen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß mit einem Verfahren zur Reduzierung des Restmonomergehalts von Diallylammoniumsalz-Polymerisaten, die nach dem Verfahren der umgekehrten Suspensionspolymerisation in Form feinteiliger Polymerisate erhältlich sind, gelöst, wenn man die Perlpolymerisate mit einem Lösemittel behandelt, in dem die Polymerisate praktisch nicht löslich sind und in dem sich die Restmonomeren gut lösen, und danach die so behandelten Perlpolymerisate isoliert. Überraschenderweise läßt sich auf die beschriebene Art nur der Restmonomergehalt von Perlpolymerisaten erniedrigen, die durch umgekehrte Suspensionspolymerisation erhältlich sind. Trocknet man beispielsweise eine handelsübliche wäßrige Lösung von Polydiallyldimethylammoniumchlorid und versucht, das getrocknete Polymerisat mit Ethanol, Dimethylsulfoxid oder N-Methylpyrrolidon zu extrahieren, so tritt dabei eine starke Quellung des Polymeren ein. Dieser Effekt wird auch dann beobachtet, wenn man eine wäßrige Lösung eines Perlpolymerisats bis zur Trocknung eindampft und dann versucht, das getrocknete pulverförmige Produkt mit einem der genannten Lösemittel zu behandeln. Auch in diesem Fall quillt das Polymerisat sehr stark.

Erfindungsgemäß wird der Restmonomergehalt von Diallylammoniumsalz-Polymerisaten erniedrigt, die nach dem Verfahren der umgekehrten Suspensionspolymerisation herstellbar sind, wobei man die bei der Polymerisation direkt anfallenden Perlpolymerisate mit einem Wassergehalt von höchstens 20, bevorzugt 0 bis 15 Gew.-% der erfindungsgemäßen Behandlung unterwirft. Diese Behandlung kann direkt im Anschluß an die Polymerisation oder auch nach einer Lagerung der Perlpolymerisate erfolgen. Geeignete Diallylammoniumverbindungen haben beispielsweise die allgemeinen Formeln



in denen X⁻ für ein Halogenidion, wie Chlorid-, Fluorid-, Bromid- und Iodid- oder ein Hydroxid-, Nitrat-, Sulfat-, Methosulfat-, Hydrogensulfat- oder Dihydrogenphosphation steht, n und m ganze Zahlen von 1 bis 2, vorzugsweise n = m = 2,

Y = $\text{N}-\text{Methyl}$, $\text{N}-\text{Ethyl}$, vorzugsweise für ein Sauerstoffatom oder eine CH_2 -Gruppe, und

R¹, R², R³ und R⁴ jeweils ein Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und R⁵ und R⁶ H oder einen Alkylrest, der geradkettig oder verzweigt sein kann, mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder einen Aryl- und/oder Benzylrest bedeuten.

Derartige diolefinisch ungesättigte Monomere sind z. B. Dimethyldiallylammoniumchlorid, Dimethyldiallylammoniumbromid, Diethylallylammoniumchlorid, Methyl-tert.-butyldiallylammoniummethosulfat, Methyl-n-propyldiallylammoniumchlorid, Dimethyldiallylammoniumhydrogensulfat, Dimethyldiallylammoniumindihydrogenphosphat, Di-n-butyl-diallylammoniumbromid, Diallylpiperidiniumbromid, Diallylpyrrolidiniumchlorid und Diallylmorpholiniumbromid sowie Diallylamindihydrochlorid oder Diallylamindihydrobromid.

Von den genannten Monomeren wird vorzugsweise Diallyldimethylammoniumchlorid eingesetzt. Die oben genannten Monomeren können entweder allein oder in Mischung untereinander nach dem Verfahren der umgekehrten Suspensionspolymerisation zu feinteiligen Perlpolymerisaten polymerisiert werden.

Die Verbindungen der Formeln I und II können jedoch auch mit anderen wasserlöslichen ethylenisch ungesättigten Monomeren nach dem Verfahren der umgekehrten Suspensionspolymerisation copolymerisiert werden. Die Copolymerisate können die Monomeren der Formeln I und II in jedem beliebigen Verhältnis einpolymerisiert enthalten. Geeignete Comonomere sind beispielsweise C₃- bis C₅-Carbonsäuren, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure, Diamide der genannten Carbonsäuren, wie Acrylamid und Methacrylamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid oder C₁- bis C₄-Alkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure. Copolymerisate dieser Art können beispielsweise 0,1 bis 99,9 Gew.-% einer Verbindung der Formeln oder II, vorzugsweise Diallyldimethylammoniumchlorid und 99,9 bis 0,1 Gew.-% Acrylamid oder Acrylsäure einpolymerisiert enthalten.

Die Polymerisation der wasserlöslichen Monomeren kann auch in Gegenwart von Vernetzern vorgenommen werden. Die Vernetzer enthalten mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen. Geeignete Vernetzer sind beispielsweise N,N'-Methylen-bisacrylamid, Polyethylenglykoldiacrylate und Polyethylenglykoldimethacrylate, die sich jeweils von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts von 126 bis 8500 ableiten, Trimethylolpropantriacyrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Propylenglykoldiacrylat, Butandioldiacrylat, Hexandioldiacrylat, Hexandioldimethacrylat, Diacrylate und Dimethacrylate von Blockcopolymerisaten aus Ethylenoxid und Propylenoxid, zweifach bzw. dreifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Trimethylolpropan, mindestens zweifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte mehrwertige Alkohole, wie Glycerin oder Pentaerythrit, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Divinylbenzol, Diallylphthalat, Polyethylenglykoldivinylether, Trimethylolpropandiallylether, Polyethylenglykoldivinylether, Butandioldivinylether, Pentaerythrittriallylether und/oder Divinylethylenharnstoff und/oder Triallylmonoalkylammoniumsalze, wie z. B. Triallylmethylammoniumchlorid. Vorzugsweise setzt man wasserlösliche Vernetzer ein, z. B. N,N'-Methylen-bisacrylamid, Polyethylenglykoldiacrylate, Polyethylenglykoldimethacrylate, Pentaerythrittriallylether und/oder Divinylharnstoff. Die Vernetzer werden in einem Gewichtsverhältnis von 0,001 bis 5 Gew.-% vorzugsweise 0,01 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die bei der umgekehrten Suspensionspolymerisation eingesetzten Monomerenmischung verwendet.

Um die Monomeren zu polymerisieren, löst man sie zunächst in Wasser. Die Konzentration der Monomeren in der wässrigen Lösung beträgt 15 bis 80, vorzugsweise 35 bis 65 Gew.-%. Die wässrige Lösung wird dann unter Bildung einer Suspension in einer inerten hydrophoben Flüssigkeit verteilt. Als inerte hydrophobe Flüssigkeiten können praktisch alle mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten verwendet werden, die nicht in die Polymerisation eingreifen. Vorzugsweise verwendet man hierfür aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe oder Mischungen aus aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Geeignete aliphatische Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Decan, Cyclohexan, Decalin, Methylcyclohexan, Isooctan und Ethylcyclohexan. Aromatische Kohlenwasserstoffe, die als hydrophobe Flüssigkeit bei der umgekehrten Suspensionspolymerisation verwendet werden, sind beispielsweise Benzol, Toluol, Xylol und Isopropylbenzol. Daneben ist es selbstverständlich auch möglich, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Tetrachlorethan, Hexachlorethan, Trichlorethan und Chlorbenzol zu verwenden. Vorzugsweise verwendet man Cyclohexan oder aliphatische Kohlenwasserstoffe eines Siedebereiches von 60 bis 120°C.

Die umgekehrte Suspensionspolymerisation erfolgt in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren. Hierfür verwendet man die üblichen radikalischen Initiatoren, wie Peroxide, Hydroperoxide, Redoxkatalysatoren und Azoverbindungen. Vorzugsweise verwendet man wasserlösliche Polymerisationsinitiatoren, wie Natriumpersulfat, Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat, 2,2'-Azo-bis-(2-amidinopropan)-dihydrochlorid, 2,2'-Azo-bis-(N,N'-dimethylenisobutyramidin)-dihydrochlorid und 4,4'-Azo-bis-(4-cyanpentansäure).

Die umgekehrte Suspensionspolymerisation wird in der Weise durchgeführt, daß man eine wässrige Lösung mindestens eines wasserlöslichen Monomeren in einer inerten hydrophoben Flüssigkeit suspendiert, so daß eine Wasser-in-Öl-Suspension entsteht. Um diese Suspension zu stabilisieren, benötigt man ein geeignetes Schutzkolloid. Gemäß der EP-A-02 90 753 werden als Schutzkolloid Pfropfpolymerisate eingesetzt, die erhältlich sind durch Pfropfen von Polymerisaten A), die

a) 40 bis 100 Gew.-% monovinylaromatischen Monomeren,

b) 0 bis 60 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 6 C-Atomen, Maleinsäureanhydrid und/oder Itaconsäureanhydrid und

c) 0 bis 20 Gew.-% anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren,

einpolymerisiert enthalten, und wobei die Polymerisate A) ein Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 500 bis 20 000 und Hydrierjodzahlen (nach DIN 10 53 241) von 1,3 bis 51 aufweisen, mit Monomermischungen aus

1) 70 bis 100 Gew.-% Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester von 1 bis 20 C-Atome enthaltenden einwertigen Alkoholen,

2) 0 bis 15 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 6 C-Atomen, Maleinsäureanhydrid und/oder Itaconsäureanhydrid,

3) 0 bis 10 Gew.-% Acrylsäuremonoester und/oder Methacrylsäuremonoester von mindestens 2-wertigen Alkoholen,

4) 0 bis 15 Gew.-% monovinylaromatischen Monomeren und

5) 0 bis 7,5 Gew.-% Acrylamid und/oder Methacrylamid mit der Maßgabe, daß die Summe der Gewichtsprozent (1) bis (5) immer 100 beträgt,

bei Temperaturen bis zu 150°C in einem inerten hydrophoben Verdünnungsmittel in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren, wobei die Monomeren in einer Menge von 97,5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Mischung aus Polymerisat A) und Monomeren, eingesetzt werden.

Die aus der EP-A-02 90 753 bekannten Schutzkolloide werden vorzugsweise bei der umgekehrten Suspensionspolymerisation zur Herstellung der Perlpolymerisate verwendet. Außerdem können die bisher gebräuchlichen Schutzkolloide bei der Herstellung der Perlpolymerisate nach dem Verfahren der umgekehrten Suspensionspolymerisation eingesetzt werden. In diesem Zusammenhang sei lediglich beispielhaft auf die in der US-PS 41 64 613 beschriebenen Schutzkolloide hingewiesen, die durch Polymerisieren von Mischungen aus 60 bis 99,9 Gew.-% Dicyclopentadien mit 0 bis 30 Gew.-% Styrol und 0,1 bis 10 Gew.-% Maleinsäureanhydrid erhältlich sind. Diese Schutzkolloide sind in inerten hydrophoben organischen Flüssigkeiten, die bei der umgekehrten Suspensionspolymerisation als Dispersionsmedium verwendet werden, löslich und haben ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 400 bis 5000 und Jodzahlen von 30 bis 200. Die Schutzkolloide werden bei der umgekehrten Suspensionspolymerisation im allgemeinen in Mengen von 0,01 bis 5,5, vorzugsweise 0,2 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren, angewendet.

Bei der umgekehrten Suspensionspolymerisation beträgt das Verhältnis der Gewichtsanteile hydrophober Flüssigkeit zu wäßriger Phase bei der Wasser-in-Öl-Suspension beispielsweise 10 : 1 bis 1 : 3, vorzugsweise 5 : 1 bis 1 : 1. Man erhält perlfförmige Polymerisate, die durch azeotropes Entfernen des Wassers und Abtrennen der Ölphase als trockene Produkte anfallen. Der Durchmesser der Perlpolymerisate beträgt 10 bis 1000, vorzugsweise 50 bis 250 µm. Je nach Trocknungsgrad der Perlpolymerisate beträgt der Feststoffgehalt der Perlpolymerisate 70 bis 100, vorzugsweise 80 bis 95 Gew.-%. Die so hergestellten Perlpolymerisate enthalten in aller Regel noch etwa 1 bis etwa 7 Gew.-% an restlichen Monomeren. Sie haben K-Werte von 50 bis 200, vorzugsweise 60 bis 150.

Um den Restmonomergehalt der Perlpolymerisate zu reduzieren, behandelt man sie mit einem Lösemittel, in dem die Polymerisate praktisch nicht löslich sind und in dem sich die Restmonomeren gut lösen. Gut löslich bedeutet in diesem Zusammenhang, daß sich mindestens 5, vorzugsweise mindestens 50 g Restmonomere in 1 kg Lösemittel lösen. Nach dieser Behandlung werden die Perlpolymerisate isoliert, z. B. aus einer Suspension, in dem man die Perlpolymerisate abfiltriert und anschließend trocknet. Die Auswahl der Lösemittel hängt naturgemäß mit der Löslichkeit der jeweils hergestellten Polymerisate zusammen. So kommen beispielsweise für die Reduzierung des Restmonomergehalts von perlfförmigen Polymerisaten aus Diallyldimethylammoniumchlorid insbesondere Ethanol, n-Propanol, n-Butanol, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Gemische der genannten Lösemittel in Betracht. Als Lösemittel kommen jedoch auch Gemische aus mindestens einem der genannten Lösemittel mit solchen Lösemitteln in Betracht, die weder das Polymere noch das Monomere gut lösen, wie beispielsweise Isopropanol, N-Dimethylformamid, Aceton oder Dioxan. Es muß dabei jedoch sichergestellt sein, daß der Anteil der zuletzt genannten Lösemittel nicht so hoch ist, daß eine Extraktion unterbunden wird. Geeignet sind beispielsweise Lösemittelgemische aus Ethanol und Isopropanol, Ethanol und Aceton oder Dioxan, Dimethylsulfoxid und Aceton oder Dioxan und N-Methylpyrrolidon und Isopropanol, Aceton oder Dioxan. Der Anteil von Ethanol, n-Propanol, n-Butanol, Dimethylsulfoxid und N-Methylpyrrolidon in Mischungen mit anderen Lösemitteln beträgt mindestens 30 Gew.-%, bevorzugt mindestens 70 Gew.-%. Zur Reduzierung des Restmonomergehalts in Perlpolymerisaten, die Diallyldimethylammoniumchlorid einpolymerisiert enthalten oder daraus bestehen, hat sich Ethanol als besonders vorteilhaftes Lösemittel erwiesen. Das Verhältnis der Gewichtsanteile Lösemittel:Perlpolymerisat beträgt 1 : 1 bis 100 : 1, bevorzugt 2 : 1 bis 5 : 1.

Um den Restmonomergehalt der in Betracht kommenden Perlpolymerisate zu reduzieren, kann man die Polymerisate entweder in dem in Betracht kommenden Lösemittel aufschlämmen und das Lösemittel einige Zeit einwirken lassen und abtrennen oder man extrahiert die restlichen Monomeren in einer dafür gebräuchlichen Extraktionsapparatur. Die Einwirkungszeit des Lösemittels liegt bei etwa einer Stunde. Vorzugsweise läßt man die Lösemittel mindestens 5, besonders bevorzugt mindestens 8 Stunden auf die Perlpolymerisate einwirken. Die Temperatur, bei der die Lösemittel auf die Perlpolymerisate einwirken, kann in einem weiten Bereich schwanken, z.B. zwischen 0 und 100, vorzugsweise zwischen 20 und 50°C betragen.

Durch die erfindungsgemäße Behandlung der perlfförmigen Polymerisate der Verbindungen der Formel I und II gelingt es, den Restmonomergehalt in den perlfförmigen Polymerisaten auf etwa 0,02 Gew.-% abzusinken. Die dabei resultierenden Polymerisate werden beispielsweise als Flockungsmittel für Abwässer von Kläranlagen, als Schlammfällungsmittel, bei der Aufbereitung von Rohkohle und bei der Papierherstellung verwendet. Niedrigmolekulare Polymerisate, deren K-Werte bis etwa 60, vorzugsweise 10 bis 40, betragen, sind Dispergiermittel, die beispielsweise zum Dispergieren von Pigmenten für Papierstreichmassen einsetzbar sind.

Die Prozentangaben in den Beispielen sind Gewichtsprozent. Die K-Werte wurden nach H. Fikentscher, Cellulosechemie, Band 13, 48 bis 64 und 71 bis 74 (1932) in 5 gew.-%iger Natriumchloridlösung bei einer Polymerkonzentration von 0,1 Gew.-% und einer Temperatur von 25°C bestimmt.

Die in den Beispielen verwendeten perlfförmigen Polymerisate des Diallyldimethylammoniumchlorids wurden nach dem aus der EP-A-02 90 753 bekannten Verfahren hergestellt. Die Kenngrößen der eingesetzten Polymerisate sowie der Restmonomergehalt sind in der Tabelle angegeben.

Der Restmonomergehalt wurde mittels High Performance Liquid Chromatography (HPLC) bestimmt. Die verwendete Säule war µ-Bondapak-NH₂ (Maße 300 x 4 mm) der Firma Waters. Das Laufmittel setzte sich zusammen aus 1000 Volumenteilen Acetonitril, 15 Volumenteilen 85gew.-%iger Phosphorsäure und 5 Volumen-

teilen Wasser. Der Fluß betrug 1,5 ml/min. Die Temperatur betrug 45°C. Als Detektor wurde ein LC 75 von Perkin Elmer (Wellenlänge 195 nm, Auflösung 0,05 AUFS) benutzt. Die Nachweisgrenze lag bei ca. 0,01 Gew.-% \approx 100 ppm.

Beispiele 1 bis 6

Die in der Tabelle jeweils angegebenen Perlpolymerisate hatten einen mittleren Teilchendurchmesser von 150 μ m. Jeweils 100 g des perlformigen Polydiallyldimethylammoniumchlorids wurden in 300 g Ethanol suspendiert und bei einer Temperatur von 25°C über einen Zeitraum von 8 Stunden gerührt. Danach wurde das Perlpolymerisat abfiltriert, mit 50 g Ethanol gewaschen und 10 Stunden bei einer Temperatur von 50°C im Vakuumtrockenschrank bei einem Druck von 20 mbar getrocknet. Die nach der Behandlung im Perlpolymerisat verbliebenen Restmonomergehalte sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Bsp.	K-Wert	$\bar{M}_w/10^6$ ¹⁾	$[\eta]$ ²⁾	vor der Behandlung		nach der Behandlung	
				FG ³⁾ %	DADMAC ⁴⁾ %	FG ³⁾ %	DADMAC %
1	67	0,17	0,94	83,4	5,1	82,7	0,08
2	103	0,93	2,44	87,8	5,9	87,1	0,03
3	111	1,70	2,79	90,9	2,7	90,7	< 0,02
4	125	1,80	3,24	90,0	5,4	89,5	< 0,02
5	131	2,00	3,61	89,5	5,1	89,0	0,02
6	131	2,00	3,61	92,9	2,0	92,8	< 0,02

¹⁾ Gewichtsmittel in g/mol (bestimmt durch Lichtstreuung).

²⁾ Grenzviskosität in dl/g in 5-gew.-%iger Kochsalzlösung bei 25°C.

³⁾ Feststoffgehalt des Polymerisates in Gew.-%.

⁴⁾ % DADMAC bezogen auf einen Feststoffgehalt von 100 Gew.-%.

DADMAC = Diallyldimethylammoniumchlorid.

Vergleichsbeispiel 1

300 g einer 30 gew.-%igen wäßrigen Lösung des im Beispiel 1 beschriebenen Polydiallyldimethylammoniumchlorids wurden in einem Trockenschrank bei einer Temperatur von 80°C und einem Druck von 20 mbar getrocknet und der Rückstand gemahlen. Man erhielt ein pulverförmiges Produkt mit einem Feststoffgehalt von 95,1% und einer mittleren Teilchengröße von 150 μ m.

Die Anteile mit Korngrößen unterhalb von 50 μ m wurden ausgesiebt. 50 g des feinteiligen Polymerisats wurden in Ethanol suspendiert und bei 25°C gerührt. Bereits nach einer Stunde beobachtete man, daß die Teilchen stark gequollen waren. Nach zwei Stunden Einwirkungszeit konnte die viskose Lösung nur noch sehr schlecht gerührt werden. Es war somit nicht möglich, den Restmonomergehalt des Polymerisats zu erniedrigen.

Vergleichsbeispiel 2

5 g des im Beispiel 2 beschriebenen Perlpolymerisats wurden in 100 g destilliertem Wasser gelöst, die Lösung im Trockenschrank getrocknet und der Rückstand bei einem Feststoffgehalt von 93,3% wie im Vergleichsbeispiel 1 in Ethanol suspendiert. Auch hier erhielt man nach einer Einwirkungszeit von zwei Stunden eine viskose, quellkörperhaltige Lösung. Der Restmonomergehalt an Diallyldimethylammoniumchlorid konnte nicht reduziert werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reduzierung des Restmonomergehalts von Diallylammoniumsalz-Polymerisaten, die nach dem Verfahren der umgekehrten Suspensionspolymerisation in Form feinteiliger Perlpolymerisate erhältlich sind, dadurch gekennzeichnet, daß man die Perlpolymerisate mit einem Lösemittel behandelt, in dem die Polymerisate praktisch nicht löslich sind und in dem sich die Restmonomeren gut lösen, und danach die so behandelten Perlpolymerisate isoliert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Diallyldimethylammoniumchlorid-Polymerisate mit Ethanol, n-Propanol, n-Butanol, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder deren Mischungen behandelt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Ethanol als Lösemittel einsetzt.

— Leerseite —